



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 10/06, 4/602		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05082 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02017 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1992 (02.09.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 30 299.0 12. September 1991 (12.09.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LITTMANN, Dieter [DE/DE]; Neckarpromenade 36, D-6800 Mannheim 1 (DE). EVERTZ, Kaspar [DE/DE]; Gleiwitzer Strasse 4, D-6707 Schifferstadt (DE). SCHLUND, Rueger [DE/DE]; B 5,12, D-6800 Mannheim 1 (DE). MUEHLENBERND, Thomas [DE/DE]; Siegelsmauer 3a, D-6900 Heidelberg (DE). KONRAD, Rainer [DE/DE]; Gartenweg 7, D-6701 Goennheim (DE). KLIMESCH, Roger [DE/DE]; Georg-Froeba-Strasse 43, D-6146 Alsbach-Haehnlein (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Strasse 15, D-6719 Carlsberg (DE). SCHWEIER, Guenther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-6701 Friedelsheim (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, HU, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HIGH-PRESSURE PROCESS FOR PRODUCING POLYPROPYLENE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYPROPYLEN UNTER HOCHDRUCK (57) Abstract <p>A process is disclosed for producing homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other olefins or their mixtures. Polymerisation is carried out under pressures from 100 to 3000 bars and at temperatures from 100 to 330° C, using as catalyst a metallocene catalyst system.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen, wobei man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330° C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

Verfahren zur Herstellung von Polypropylen unter Hochdruck

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen.

10

Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des Propylens bei niederen Drücken und unter Verwendung von Ziegler-Katalysatorsystemen sind z.B. aus der EP-A 351 392 und der EP-A 321 852 bekannt. Hierbei liegen jedoch hetero-

15

gene Systeme vor, die Produktivitäten sind nicht zufriedenstellend und die Auswahl an Comonomeren ist eingeschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des

20

Propylens zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen gefunden, wobei man bei Drücken

25

von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.

30

Nach diesen Verfahren erhält man lineare Homopolymerisate des Propylens bzw. lineare Copolymerisate, die Kurzkettenverzweigungen aufweisen.

Als Olefine, die mit Propylen copolymerisiert werden können,

35

haben sich cyclische Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, Diene, insbesondere α , ω -Diene mit 4 bis 10 C-Atomen wie Hexadien-1,5 und Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethylen, Butene und Hexene als geeignet erwiesen, wobei die α -Olefine besonders bevorzugt sind.

40

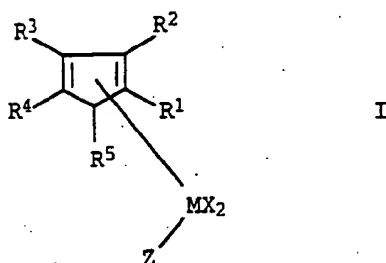
Diese Olefine können auch Aryl- oder Heteroelementsubstituenten wie Styrol oder ungesättigte substituierte Silane aufweisen.

In der Regel werden diese Comonomeren in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Propylen eingesetzt.

5 Als Katalysatoren werden Metallocenkatalysatorsysteme verwendet, die als aktiven Bestandteil u.a. eine Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal enthalten. Vorzugsweise werden dabei solche
10 Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffatomen verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß
15 das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C₁- bis C₁₀-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor.

20 Bevorzugte Metallocenkatalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



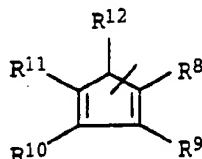
35

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

40	M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
	X	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl oder -OR ⁶ ,

- wobei R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,
- 5 R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_6 -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^7)_3$ mit
- 10 R^7 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,
- 15

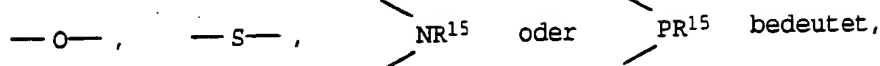
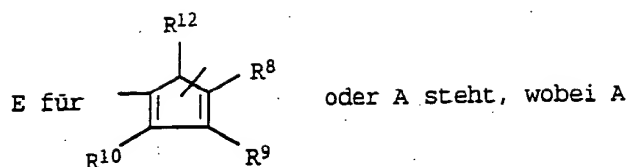
Z für X oder



steht,

20

- wobei die Reste R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{13})_3$ mit
- 25 R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,
- 30 oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[Y(R^{14})_2]_n-E$ bilden, in der
- Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,
- 35 R^{14} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl
- n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4
- 40

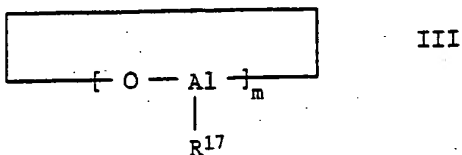
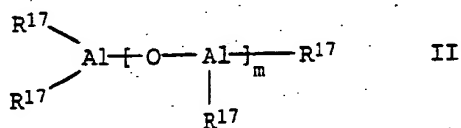


15 mit R^{15} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(\text{R}^{16})_3$

mit R^{16} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl

sowie

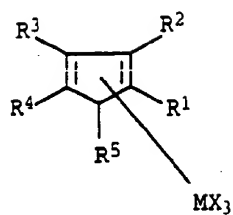
20 b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



35 wobei R^{17} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

40 Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind

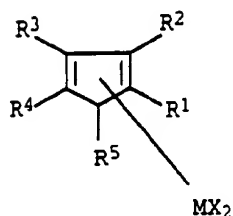
5



Ia,

5

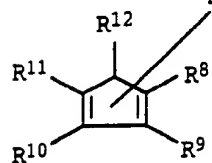
10



Ib,

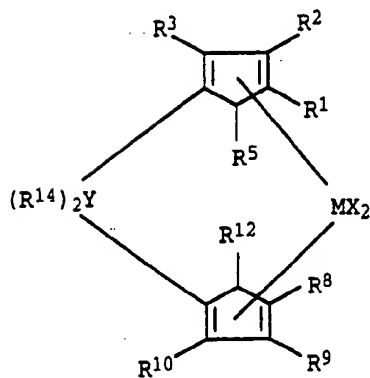
15

20



25

30



Ic und

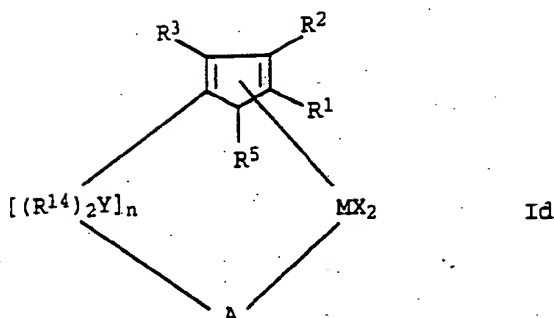
35

40

6

5

10



15 bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

- 20 M Titan, Zirkonium oder Hafnium,
 X Chlor und
 R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

- 25 M für Zirkonium oder Hafnium steht,
 X für Chlor,
 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R⁷)₃,
 30 R⁶ bis R¹⁰ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹³)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind, bevorzugt
 35 sind die unsubstituierten Cyclopentadienylreste.

Von denen Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- 40 R¹ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,
 R⁵ und R¹² gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen

- R², R³, R⁹ und R¹⁰ die Bedeutung
 R³ und R¹⁰ C₁- bis C₄-Alkyl
 R² und R⁹ Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie
 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-
 Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
 R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl,
 M für Zirkonium oder Hafnium,
 Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff
 und
 X für Chlor stehen.


Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind
 u.a.

- 15 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 Methylethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 20 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadie-
 nyl)-dimethylzirkonium,
 25 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlo-
 rid,
 30 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlo-
 rid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsulfidbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 35 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zir-
 koniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadie-
 nyl)-zirkoniumdichlorid,
 40 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlo-

rid und
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als be-
5 sonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

- M für Zirkonium oder Hafnium,
X für Chlor oder C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen,
Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn n = 1 ist oder
10 für Kohlenstoff, wenn n = 2 ist
R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- und C₆-Cycloalkyl oder C₆- bis
C₁₀-Aryl,

A für —O—, —S—,  NR¹⁵
15

und

- 20 R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis
C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R⁷)₃ stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an-
sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der
25 entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffan-
ionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vana-
dium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele für ent-
sprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Or-
ganometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

- 30 Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vor-
liegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 be-
schrieben wird.

- 35 Neben der Komplexverbindung enthalten die Metallocenkataly-
satorsysteme in der Regel noch oligomere Alumoxanverbindun-
gen der allgemeinen Formel II oder III, wobei R¹⁷ bevorzugt
für Methyl- oder Ethylgruppen und m bevorzugt für eine Zahl
von 10 bis 25 steht.

40

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß n als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können

10 auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV.

15 und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis 10^6 :1, insbesondere im

20 Bereich von 10:1 bis 10^4 :1 liegt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Katalysatoren i.a. in einer Menge von 10^{-1} bis 10^{-9} , bevorzugt von 10^{-2}

25 bis 10^{-5} mol/l Metall eingesetzt.

Das Verfahren kann in den üblichen für die Hochdruckpolymerisation verwendeten Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in Rührautoklaven.

30

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, vor der Polymerisation zunächst die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit der oligomeren Alumoxanverbindung zu vermischen, wodurch sich ein aktiviertes

35 Katalysatorsystem bildet. Die Dauer dieses Aktivierungsschrittes beträgt üblicherweise 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 10 bis 100 Minuten. Die Vermischung wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß man die Komplexverbindung mit einer Lösung der oligomeren Alumoxanverbindung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol, Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen, bei Temperaturen von 0

40 bis 50°C in Kontakt bringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß die Lösungen aus Komplexverbindungen und oligomeren Aluminoxanverbindungen vor dem Reaktor gemischt und/oder in den Reaktor an mehreren Stellen eingespeist werden. Die Polymerisation kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Man arbeitet bei Drücken von 100 bis 3500 bar, bevorzugt von 500 bis 3000 bar, insbesondere von 1000 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C, bevorzugt von 120 bis 300°C, insbesondere von 120 bis 250°C. Die Verweilzeiten liegen im Bereich von 20 bis 240, bevorzugt von 30 bis 120 Sekunden.

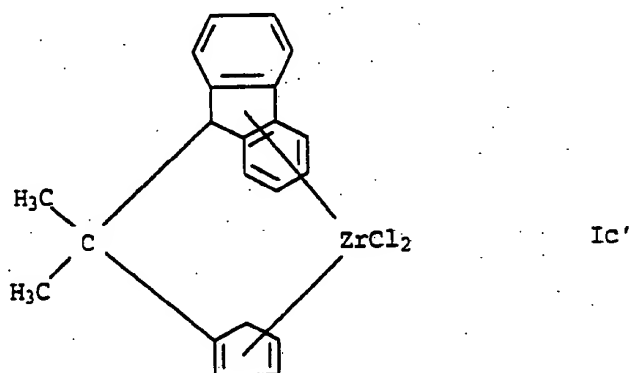
Die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß hohe Produktivitäten erzielt werden, daß die Auswahl an Comonomeren sehr groß ist, daß hohe Umsätze bei kurzen Verweilzeiten und hohe Molekulargewichte erreicht werden.

Beispiele

Beispiele 1

Herstellung eines Propylen-Homopolymerisats (PP)

440 mg (≈ 1 mmol)



wurden in einer Mischung aus 50 ml (36 g, 0,5 mol) Aluminiumtrimethyl und 290 g 1,53 molarer toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (0,5 mol) in 10 l Toluol gelöst. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde in einem kontinuier-

lich arbeitenden Hochdruck-Rührautoklav 10 m³ Propylen/h und die oben beschriebene Lösung dosiert.

Über die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse gibt Tabelle 1 Aufschluß.

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_w (Gewichtsmittelwert) wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Tabelle 1:

Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Verweilzeit [min]	Produktivität	\bar{M}_w
				[g PP/g Ic'·h]	
149	1510	0,17	1,5	8380	2000

Beispiel 2

Herstellung eines Propylen-Ethylen-Copolymerisats

Es wurde wie in dem Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde eine Mischung aus Propylen und Ethylen polymerisiert.

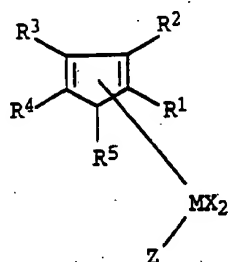
Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Gew.-% Propylen zu Gew.-% Ethylen im Gasgemisch	Produktivität	\bar{M}_w
				[g Polymer/ g Ic'·h]	
190	1508	0,078	77/23	24 358	10.000

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet, das als aktive Bestandteile
 - a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

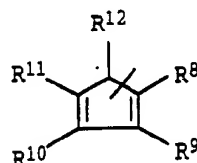
- | | | |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 30 | M | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, |
| 35 | X | Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl oder -OR ⁶ , |
| 40 | wobei R ⁶ | C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet, |
| | R ¹ bis R ⁵ | Wasserstoff, C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl als Substituent tragen kann, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch |

zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^7)_3$ mit C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

5

10

Z für X oder



steht,

15

20

wobei die Reste R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ mit

R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

25

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-\text{Y}(\text{R}^{14})_2\text{E}-$ bilden, in der für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

Y für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

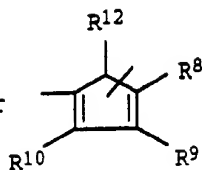
30

R^{14} für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

n

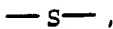
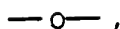
35

E für



oder A steht, wobei A

40



oder



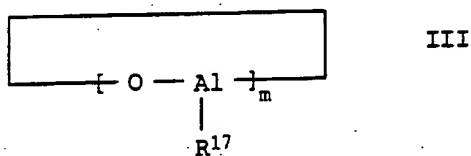
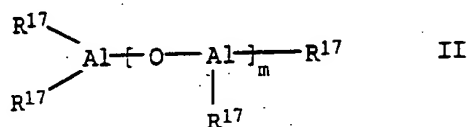
bedeutet,

mit R^{15} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{16})_3$

mit R^{16} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl,
 C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl

sowie

b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung
 der allgemeinen Formel II oder III



wobei R^{17} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m
 für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht,

enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08F 10/06, C08F 4/602
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 3150270 (EC ERDÖLCHEMIE) 30 June 1983, see claims; page 3, lines 23-28 ---	1,2
X	WO, A, 9104257 (EXXON) 4 April 1991 see claims; page 22, lines 9-29; example 55 ----	1,2
X	EP, A, 0321853 (HOECHST) 28 June 1989 see claims 2,3 ---	1,2
X	EP, A, 0416566 (HOECHST) 13 March 1991 see claims 1,2 ---	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 1992 (04.11.92)

Date of mailing of the international search report

25 November 1992 (25.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202017
SA 63913

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 19/11/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3150270	30-06-83	None	
WO-A- 9104257	04-04-91	US-A- 5055438	08-10-91
		AU-A- 6248390	21-03-91
		AU-A- 6443990	18-04-91
		CA-A- 2024899	14-03-91
		CA-A- 2065745	14-03-91
		EP-A- 0420436	03-04-91
		EP-A- 0491842	01-07-92
		JP-A- 3188092	16-08-91
		US-A- 5026798	25-06-91
		US-A- 5057475	15-10-91
		US-A- 5096867	17-03-92
EP-A- 0321853	28-06-89	DE-A- 3743320	29-06-89
		AU-A- 2731988	22-06-89
		DE-A- 3867054	30-01-92
		JP-A- 1203409	16-08-89
		US-A- 4962248	09-10-90
EP-A- 0416566	13-03-91	DE-A- 3929693	14-03-91
		AU-B- 625142	02-07-92
		AU-A- 6219090	14-03-91
		CA-A- 2024718	08-03-91
		JP-A- 3100004	25-04-91

EPO FORM P019

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/02017

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 C 08 F 10/06 C 08 F 4/602		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gebörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,3150270 (EC ERDÖLCHEMIE) 30. Juni 1983, siehe Ansprüche; Seite 3, Zeilen 23-28 ---	1,2
X	WO,A,9104257 (EXXON) 4. April 1991, siehe Ansprüche; Seite 22, Zeilen 9-29; Beispiel 55 ---	1,2
X	EP,A,0321853 (HOECHST) 28. Juni 1989, siehe Ansprüche 2,3 ---	1,2
X	EP,A,0416566 (HOECHST) 13. März 1991, siehe Ansprüche 1,2 -----	1,2
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
04-11-1992	25. 11. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	R. DE ROECK	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202017
SA 63913

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19/11/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3150270	30-06-83	Keine	
WO-A- 9104257	04-04-91	US-A- 5055438	08-10-91
		AU-A- 6248390	21-03-91
		AU-A- 6443990	18-04-91
		CA-A- 2024899	14-03-91
		CA-A- 2065745	14-03-91
		EP-A- 0420436	03-04-91
		EP-A- 0491842	01-07-92
		JP-A- 3188092	16-08-91
		US-A- 5026798	25-06-91
		US-A- 5057475	15-10-91
		US-A- 5096867	17-03-92
EP-A- 0321853	28-06-89	DE-A- 3743320	29-06-89
		AU-A- 2731988	22-06-89
		DE-A- 3867054	30-01-92
		JP-A- 1203409	16-08-89
		US-A- 4962248	09-10-90
EP-A- 0416566	13-03-91	DE-A- 3929693	14-03-91
		AU-B- 625142	02-07-92
		AU-A- 6219090	14-03-91
		CA-A- 2024718	08-03-91
		JP-A- 3100004	25-04-91

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82